

10/221800
Rec'd PCT/PTO 19 APR 2005

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

REC'D 11 NOV 2004

PCT

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT
(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts B020140PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/11735	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 23.10.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 23.10.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01D53/14		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		



1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheids
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 02.04.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 10.11.2004
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Steendijk, M Tel. +49 89 2399-8460 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1-13 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-7 eingegangen am 22.07.2004 mit Schreiben vom 21.07.2004

Zeichnungen, Blätter

1/2-2/2 in der ursprünglich eingereichten Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/11735

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
- | | |
|--------------------------------|--------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-7 |
| | Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-7 |
| | Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-7 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

- 1) Die vorliegende Anmeldung bezieht sich auf ein Verfahren zur Rückführung von nicht-umgesetzten Olefinen bei der Herstellung von Oxiranen mit Hydroperoxiden mittels Absorption/Desorption in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel. In diesem Zusammenhang wird auch eine entsprechende Vorrichtung, die zusätzlich einen C3-Splitter umfaßt, beansprucht.
Durch die Änderungen wurde dieser Gegenstand auf ein Verfahren und Vorrichtung zur Rückführung von Propen mit Propan mittels bestimmter Desorption (Destillation, bzw. Entspannungsverdampfung) und Verwendung eines C3-Splitters eingeschränkt.
Diese Änderungen finden eine Basis auf Seiten 6-9 und den ursprünglichen Anspruch 8.
- 2) Folgende Dokumente werden erwähnt:
D1: EP-A-0 719 768
D2: EP-A-0 583 828
D3: DE 12 12 507 B
D4: US-A-5 599 955
D5: WO 02 102496 A
D6: WO 01 96271

Dokument D5 wurde nach der Priorität der vorliegenden Anmeldung veröffentlicht; vorausgesetzt, daß diese Priorität gültig ist, wird D5 nicht als Stand der Technik betrachtet.

- 3) Neuheit
Gemäß D1 werden in Zusammenhang mit einem Epoxidierungsverfahren nicht-umgesetzte Olefinen aus einem Gasgemisch absorbiert. Kohlenwasserstoffe werden zwar als mögliche Lösungsmittel erwähnt, jedoch nicht spezifisch in Zusammenhang mit einer Rückführung mittels Absorption und Desorption. Außerdem handelt es sich nicht spezifisch um ein Propen-Propan-Gemisch. D2 und D3 beschreiben zwar die Rückführung von nicht-umgesetzten Olefinen bei der Herstellung von Oxiranen mittels Absorption/Desorption in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, jedoch nicht in Zusammenhang mit einem Hydroperoxid-Verfahren, sondern Direkt-Oxidation. Außerdem handelt es sich bei D2 um Ethylen-Rückführung und wird gemäß D3 eine Propen-Desorption durch Ausblasen mit sauerstoffhaltigen Gasgemischen erwirkt. D4 erwähnt in Zusammenhang eines integriertes Epoxidierungsverfahren mit Peroxiden die Rückführung von Propylen/Propan über einem C3-Splitter, jedoch

fehlen spezifische Angaben betreffend einer Lösungsmittelwäsche mit Kohlenwasserstoffe.

D6 beschreibt die Rückführung von nicht-umgesetztem Propen/Propan Absorption/Desorption in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, wobei die Desorption auch durch Destillation oder Entspannungsverdampfung erwirkt werden kann (vgl. Anspruch 3-4). Es handelt sich jedoch um Rückführung bei der Herstellung von Acrolein, bzw. Acrylsäure.

Es wird des weiteren angemerkt, daß auch D5 die Absorption von nicht-umgesetzten Olefinen aus einem Gasgemisch beschreibt, wobei Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel als Möglichkeit erwähnt werden, jedoch nicht spezifisch in Zusammenhang mit einer Rückführung mittels Absorption und Desorption durch Destillation oder Entspannungsverdampfung.

Das beanspruchte Verfahren und die entsprechende Vorrichtung können somit als neu angesehen werden.

4) Erfinderische Tätigkeit

Ausgehend von D4 als Stand der Technik ergibt sich als Aufgabe eine praktische, alternative Gestaltung der Abtrennung des nicht-umgesetzten Olefins (Propen im Gemisch mit Propan) für die Rückführung im Epoxidierungsverfahren mit Hydroperoxiden.

Die anspruchsgemäße Lösung betrifft die Absorption/Desorption in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel mit Desorption durch Destillation, bzw. Entspannungsverdampfung, wobei vor der Rückführung ein C3-Splitter eingesetzt wird.

Bei der Acrolein-Herstellung aus Propan/Propen waren gemäß D6 bereits entsprechende, auf Lösungsmittelwäsche basierende Methoden zur Rückführung von Propen/Propan bekannt. Es handelt sich bei der Acrolein-Herstellung aus D6 im Vergleich mit der vorliegenden Propylen-Herstellung jedoch insgesamt um ein wesentlich andersartiges Verfahren. Außerdem ist nicht evident, wie die Rückführung gemäß D6 in dem integrierten Verfahren gemäß D4 eingeführt werden sollte. Somit geht das beanspruchte Verfahren nicht auf naheliegende Weise aus D4 und D6 hervor.

In diesem Zusammenhang enthält auch D1 keinen relevanten Hinweis auf die Lösung, weil dieses Dokument weder eine Desorption noch spezifisch ein Propan/Propen-Gemisch erwähnt.

Neue Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Oxidation von Propen, welches als gesättigten Kohlenwasserstoff Propan enthält, mit Hydroperoxid zu Propenoxid nicht umgesetzten Propens, das im während der Oxidation entstehenden Abgasstrom enthalten ist, welcher Propan enthält, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufen (i) bis (iii) umfasst
- (i) Abtrennung des Propens und Propans aus dem Abgasstrom durch Absorption in einem Kohlenwasserstoff,
- (ii) Desorption des Propens und Propans aus dem Kohlenwasserstoff, wobei das Gemisch aus Propen und Propan bei einem Druck von 1 bis 3 bar in einer Destillationskolonne in flüssiger Form oder in einer Entspannungsverdampfung bei einem Druck von 1 bis 3 bar und einer Temperatur von 50 bis 100 °C in dampfförmiger Form abgetrennt wird;
- (iii) Rückführung des in Stufe (ii) erhaltenen Propens in den Oxidationsprozess,
- wobei das nach der Abtrennung vom Kohlenwasserstoff erhaltene Propen/Propan-Gemisch vor der Rückführung des Propens in den Oxidationsprozess in einem C₃-Splitter in Propen und Propan aufgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der in Stufe (ii) nach Desorption des Olefins erhaltene Kohlenwasserstoff in Stufe (i) zurückgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Kohlenwasserstoff Tetradekan eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Propen bei einem Druck von 3 bis 6 bar und einer Temperatur von 5 bis 35 °C absorbiert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Abgasstrom Inertgase und eine geringe Menge Sauerstoff umfasst.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Abgasstrom Stickstoff umfasst.
7. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Oxidation von Propen, welches als gesättigten Kohlenwasserstoff Propan enthält, mit Hydroperoxid zu Propenoxid nicht umgesetzten Propens, das im während der Oxidation entstehenden Abgasstrom enthalten ist, welcher Propan enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung wenigstens einen Reaktor zur Herstellung des Propenoxids, wenigstens eine Absorptions- und Desorptionseinheit zur Abtrennung des Propens und einen C₃-Splitter umfasst, wobei in der Absorptionseinheit Propen und Propan aus dem Abgasstrom durch Absorption in einem Kohlenwasserstoff abgetrennt werden, wobei in der Desorptionseinheit das Propen und Propan aus dem Kohlenwasserstoff desorbiert werden und wobei in dem C₃-Splitter die Komponenten Propen und Propan getrennt werden.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2003/011735



Translation

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference B02/0140PC	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP2003/011735	International filing date (<i>day/month/year</i>) 23 October 2003 (23.10.2003)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 23 October 2002 (23.10.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01D 53/14		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 02 April 2004 (02.04.2004)	Date of completion of this report 10 November 2004 (10.11.2004)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP2003/011735

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages _____ 1-13 _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____ 1-7 _____, filed with the letter of _____ 21 July 2004 (21.07.2004)
- ☒ the drawings:
 pages _____ 1/2-2/2 _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

- These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 03/11735

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. The present application relates to a method for recirculating unconverted olefins during the preparation of oxiranes with hydroperoxides by means of absorption and desorption in a hydrocarbon solvent. A corresponding device, which additionally includes a C₃ splitter, is claimed in conjunction with said method. The amendments have limited the present subject matter to a method and a device for recirculating propylene with propane by means of a particular form of desorption (distillation or flash vaporization) and the use of a C₃ splitter.

These amendments are based on pages 6-9 and the original version of claim 8.

2. The following documents were cited:

D1: EP-A-0 719 768

D2: EP-A-0 583 828

D3: DE 12 12 507 B

D4: US-A-5 599 955

D5: WO 02 102496 A

D6: WO 01 96271

Document D5 was published after the priority date of the present application; assuming the claim of priority

is valid, D5 is not considered to belong to the prior art.

3. Novelty

According to document D1, unconverted olefins are absorbed from a gas mixture in conjunction with an epoxidation process. Although hydrocarbons are mentioned as possible solvents, they are not discussed specifically in connection with recirculation by means of absorption and desorption. Furthermore, this document does not deal specifically with a propylene-propane mixture. Although documents D2 and D3 describe the recirculation of unconverted olefins during the preparation of oxiranes by means of absorption and desorption in a hydrocarbon solvent, this is not mentioned in connection with a hydroperoxide method, but rather by direct oxidation. Furthermore, document D2 relates to the recirculation of ethylene, while according to document D3 the propylene is desorbed by blowing with oxygen-containing gas mixtures.

Document D4 mentions the recirculation of propylene and propane via a C₃ splitter in the context of an integrated epoxidation process with peroxides. However, there is no specific information regarding a solvent wash with hydrocarbons.

Document D6 describes the recirculation of unconverted propylene and propane by absorption and desorption in a hydrocarbon solvent, whereby it is also possible to achieve the desorption by distillation or flash vaporization (cf. claims 3-4). However, this document is concerned with recirculation during the preparation of acrolein and acrylic acid.

In addition, it is noted that document D5 also describes the absorption of unconverted olefins from a gas mixture and mentions a hydrocarbon solvent as a

possibility, yet not specifically in conjunction with a recirculation by means of absorption and desorption by distillation or flash vaporization.

Therefore, the claimed method and the corresponding device can be considered novel.

4. Inventive Step

Proceeding from document D4 as the prior art, the problem can be seen as that of providing a practical alternative method for separating the unconverted olefins (propylene in a mixture with propane) for recirculation in an epoxidation process with hydroperoxides.

The solution according to the claims relates to absorption and desorption in a hydrocarbon solvent with desorption by distillation or flash vaporization, a C_3 splitter being used before the recirculation.

Corresponding methods based on solvent washes for recirculating propylene and propane during the preparation of acrolein were already known from document D6. However, the acrolein preparation method according to D6 is altogether substantially different from the present method for preparing propylene. Furthermore, it is not evident how the recirculation according to D6 could be incorporated into the integrated method according to D4. Therefore, the claimed method does not emerge from D4 and D6 in an obvious way.

In this regard, document D1 also contains no relevant indication of the solution because said document does not refer to desorption or specifically mention a propane/propylene mixture.